

傅里叶变换红外分光光度法测定机油中的烟灰含量

机油是用于发动机的润滑油。发动机内部各部件高速运转时，会产生金属磨损和卡死（气缸或活塞受损的现象）。用机油润滑以减少这些损耗。另外，发动机内的燃烧和旋转会产生各种脏污（污垢、燃烧残渣），导致发动机性能和寿命的降低。机油也承担着吸附和分散脏污的作用。

燃料燃烧不完全会使发动机内部产生烟灰。如果发动机机油中的烟灰量增加，引起润滑性能可能会降低，并对塑料零件等造成损坏。因此，发动机内部的烟灰量是衡量何时更换发动机机油的指标。

在 ASTM E2412-10 中，规定了使用傅里叶变换红外分光光度计对烟灰量进行定量的方法：使用光程为 0.1mm（建议 0.08 - 0.12mm）的液体池进行透射测量，并根据 $2,000\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度值来测定烟尘量。该方法具有良好的准确性和稳定性，但是清洁液体池需要花费较长时间。

在这里，我们将介绍一种使用 ATR 测量装置进行烟灰量测定的方法，使用该方法可以轻松地清洁样品台，从而可以更高效地执行测定。

R. Fuji

分析装置

本实验使用傅立叶变换红外分光光度计 IRSpirit™ 和一体型 ATR 测量装置 QATR™-S。图 1 为该装置的外观，图 2 为 ATR 晶体的放大图。



图 1 IRSpirit™ + QATR™-S 的外观



图 2 金刚石晶体放大图（滴入机油的状态）

图 3 为 ATR（衰减全反射）的原理。ATR 法中，样品与由高折射率材料制成的晶体表面紧密接触，该材料可以使红外光通过，并对从样品表面反射的光进行检测，以获得光谱。

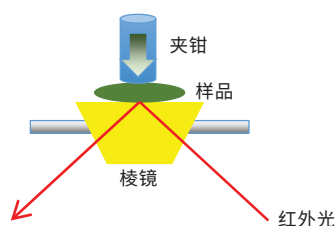


图 3 ATR 法的原理

烟灰含量的测定方法

根据吸光度值与烟灰量的关系，使用表 1 中所示的已知烟灰含量的标准样品创建标准曲线。表 2 为测量条件，图 4 为红外光谱，图 5 为创建的标准曲线。由于烟灰（碳）在整个红外区域都有吸收，因此它在红外光谱中的存在不是以特定的峰表示，而是以基线的上升表示。

尽管在 ASTM E2412-10 中，根据 $2,000\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度值来测定烟灰量，但是由于它与金刚石 ATR 晶体的吸收带重叠，因而会影响烟灰的定量值，因此为了避免吸收干扰，我们使用 $1,850\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度值来计算。

表 1 用于创建标准曲线的已知浓度的样品列表

样品名	烟灰量 (%，质量比)
a	7.96
b	1.03
c	0.97
d	0.50
e	0.48
f	0.43
g	0.30
h	0.22
i	0.12
j	0.06
k	0.02

表 2 测定条件

装置	: IRSpirit-T (KBr 窗板) QATR-S (宽带金刚石晶体)
分辨率	: 4cm^{-1}
扫描次数	: 20
切趾函数	: Sqr-Triangle
检测器	: DLATGS

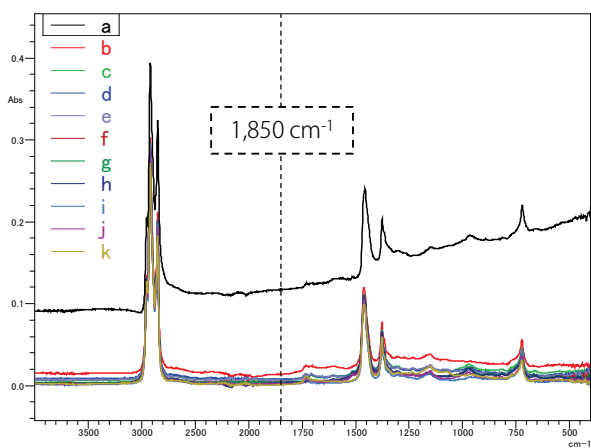


图 4 已知浓度的各样品的红外光谱

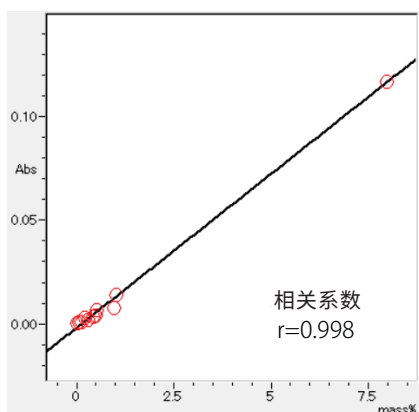


图 5 分析曲线

图 5 中的横轴是烟灰量，纵轴是 1,850 cm⁻¹ 处的吸光度值。标准曲线的相关系数与 0.998 显示出较高的相关性。

接下来，使用图 5 所示的标准曲线对三个未知样品 (X、Y、Z) 进行定量测定。表 3 为定量分析的结果。此处还显示了通过其他方法获得的测定值参考值，以确认通过 FTIR 计算的烟灰量的合理性。

样品 X 和 Y 获得的值接近参考值。烟灰含量最低的样品 Z 与参考值不同。在与样品 Z 类似的烟灰量很低的情况下，即使基线的轻微噪音也会对定量值产生很大影响，容易产生误差。

表 3 FTIR 定量分析结果

样品名	吸光度	定量值 (%, 质量比)	参考值 (%, 质量比)
X	0.008	0.65	0.60
Y	0.004	0.43	0.45
Z	0.001	0.18	0.02

■ 重复精度

为了确认重复精度，对烟灰量为 0.20% (质量比) 和 3.93% (质量比) 的样品连续开展 10 次测量，并计算出在 1,850 cm⁻¹ 处的基线变化 (吸光度值偏移)。连续 10 次指的是，对滴在 ATR 晶体上的样品连续进行 10 次测量，而不是替换样品。图 6(a)(b) 显示了两个样品重复测定的红外光谱图结果。

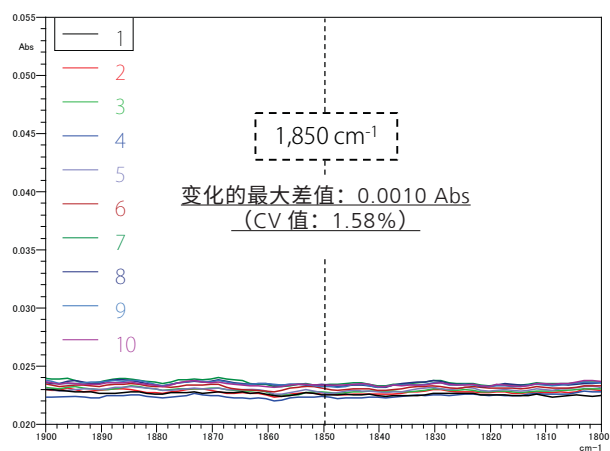


图 6(a) 烟灰量 0.20% 的红外光谱

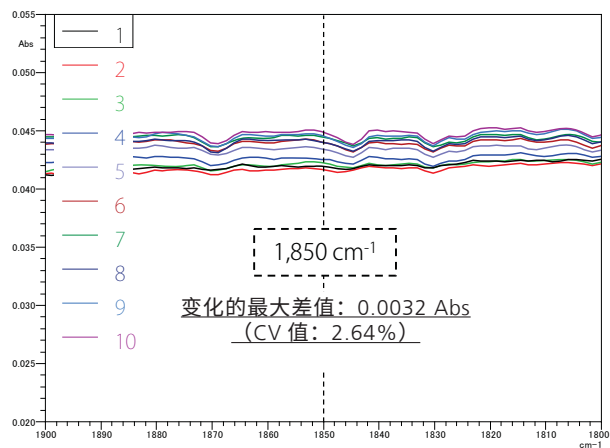


图 6(b) 烟灰量 3.93% 的红外光谱

通过比较烟灰量 0.20% 和 3.93% 之间的基线变化，发现高浓度样品的变化大。因为在连续测量时，烟灰逐渐沉积在 ATR 晶体附近，并且在高浓度样品中效果更强。另外，在两个样品中，第 10 次测量的吸光度均高于第 1 次测量的吸光度。可以推断，可通过较少次数的累计测量 (缩短测量时间) 来提高重复精度。

■ 结论

通过 FTIR 的 ATR 法测定机油中的烟灰量，获得了的标准曲线显示出良好相关系数。样品分析结果与参考值相近。但是，还发现随时间变化，高浓度样品的吸光度相对较大，低浓度样品的定量值会受到轻微噪音的影响。通过在相同条件下测定各样品，并对最佳标准曲线样品进行讨论，可以提高定量精度。

岛津应用云



IRSpirit 和 QATR 岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2019 年 11 月